

特 許 協 力 条 約

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 06 OCT 2000.

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 OHM0300	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00133	国際出願日 (日.月.年) 13.01.00	優先日 (日.月.年) 13.01.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C23C 30/00		
出願人 (氏名又は名称) 大 見 忠 弘		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 04.07.00	国際予備審査報告を作成した日 22.09.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木 正 紀	4 E 8 5 2 0
電話番号 03-3581-1101 内線 3424		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-4	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1-4	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-4	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

国際調査報告で引用した文献(JP, 7-180088, A(株式会社神戸製鋼所), 18.7月.1995(18.07.95))には、表面粗度(Ra)が $1.5\mu\text{m}$ 以下である金属材料上に、クロム被覆を酸化した酸化クロムからなる不働態膜を形成することについては記載も示唆もない。

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference OHM0300	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/00133	International filing date (day/month/year) 13 January 2000 (13.01.00)	Priority date (day/month/year) 13 January 1999 (13.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 30/00		
Applicant OHMI, Tadahiro		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 04 July 2000 (04.07.00)	Date of completion of this report 22 September 2000 (22.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00133

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00133

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

There are no disclosures or suggestions in the document [JP, 7-180088, A (Kobe Steel, Ltd.), 18 July, 1995 (18.07.95)] cited in the ISR concerning forming a chromium oxide passive film by coating a metallic material having a surface roughness (Ra) of 1.5μm or less with chromium and then oxidizing the chromium coating.

07/12/2001 22:38 0332610

FUKUMORI P.O.

07/48

09/889269

JC18 Rec'd PCT/PTO 13 JUL 2001

VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, the below name translator, hereby declare that:

My name and post office address are as stated below;

That I am knowledgeable in the English language and in the language in which the below identified international application was filed, and that I believed the English translation of the international application PCT/JP00/000133 is a true and complete translation of the above-identified international application as filed.

I hereby declare that all statement made herein of my knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize validity of the application or any patent issued thereon.

Full name of the translator:

Satoshi HOSHIKOSHI

Signature of the translator:



Date:

July 12, 2001

Post Office Address:

2nd floor, Fuji Building
5-11, Kudanminami 4-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 102-0074
JAPAN

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
〔PCT 18 条、PCT 規則 43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 OHM0300	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00133	国際出願日 (日.月.年) 13.01.00	優先日 (日.月.年) 13.01.99
出願人 (氏名又は名称) 大 見 忠 弘		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 30/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 30/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—1999年

日本国登録実用新案公報 1994—1999年

日本国実用新案登録公報 1996—1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7—180088, A (株式会社神戸製鋼所), 18. 7 月. 1995 (18. 07. 95), (ファミリーなし)	1—4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 04. 00

国際調査報告の発送日

11.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

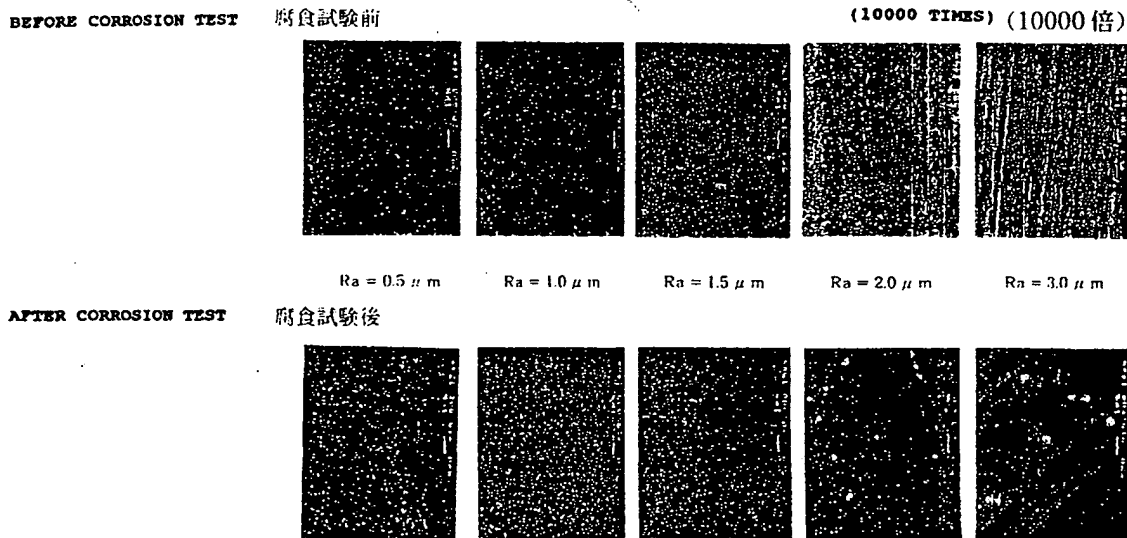
電話番号 03-3581-1101 内線 3424



(51) 国際特許分類 C23C 30/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/42239 (43) 国際公開日 2000年7月20日(20.07.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00133 (22) 国際出願日 2000年1月13日(13.01.00) (30) 優先権データ 特願平11/7092 1999年1月13日(13.01.99) JP (71) 出願人；および (72) 発明者 大見忠弘(OHMI, Tadahiro)[JP/JP] 〒980-0813 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17号301 Miyagi, (JP) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 フジキン(FUJIKIN INC.)(JP/JP) 〒550-0012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 Osaka, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 白井泰雪(SHIRAI, Yasuyuki)[JP/JP] 〒982-0831 宮城県仙台市太白区八木山香澄町33-3 チサンマンション八木 山香澄町803 Miyagi, (JP)	池田信一(IKEDA, Nobukazu)[JP/JP] 出田英二(IDETA, Eiji)[JP/JP] 森本明弘(MORIMOTO, Akihiro)[JP/JP] 〒550-0012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 株式会社 フジキン内Osaka, (JP) 大串徹太郎(OGUSHI, Tetsutaro)[JP/JP] 小西健久(KONISHI, Takehisa)[JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝5丁目30番7号 日本金属株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 福森久夫(FUKUMORI, Hisao) 〒102-0074 東京都千代田区九段南4丁目5番11号 富士ビル2F Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, IL, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: METAL MATERIAL HAVING FORMED THEREON CHROMIUM OXIDE PASSIVE FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND PARTS CONTACTING WITH FLUID AND SYSTEM FOR SUPPLYING FLUID AND EXHAUSTING GAS

(54) 発明の名称 酸化クロム不働態膜が形成された金属材料及びその製造方法並びに接流体部品及び流体供給・排気システム



(57) Abstract

A metallic material having, formed thereon, a chromium oxide passive film, characterized in that the metallic material has a surface roughness (Ra) of 1.5 μm or less and the passive film is formed by a method comprising coating the metallic material with chromium and then subjecting the resultant coated material to a heat treatment in an oxidizing gas atmosphere. The present invention can be used for forming a chromium oxide film which contains no oxide film of another metal and is excellent in corrosion resistance on an arbitrary type of metal at a low cost in a short period of time, and thus for providing a system for supplying a highly corrosive fluid in safety.

他金属の酸化膜を含まない耐食性に優れる酸化クロム膜を任意の金属材料に形成することを目的とする。他金属の酸化膜を含まない耐食性に優れる酸化クロム膜を安価に、また短時間に形成し、腐食性の高い流体を安全に供給する流体供給システムを提供することが可能となる。

表面粗度 (Ra) が $1.5 \mu\text{m}$ 以下の金属材料にクロムを被覆した後、酸化性ガス雰囲気中において熱処理を行うことにより酸化クロムから成る不動態膜を形成することを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	UD	北朝鮮				

明細書

酸化クロム不働態膜が形成された金属材料及びその製造方法並びに接流体部品及び流体供給・排気システム

5

技術分野

本発明は、酸化クロム不働態膜の形成された金属材料及びその製造技術並びに接流体部品及び流体供給・排気システムに係る。

10 背景技術

半導体製造技術において、塩化水素や臭化水素といった腐食作用の強いガス、またはシラン、ジボラン、ホスフィンといった分解作用の高いガスが使用されている。腐食性の強いガスは、通常用いられているステンレス鋼（SUS316L）を容易に腐食し、半導体基板上に腐食による金属汚染を招いてしまい、信頼性の高い半導体を製造することが困難である。

また、分解作用の高いガスは、ステンレス鋼中の触媒作用の高いニッケルにより、容易に分解してしまい所望のガスを所望の濃度で供給することが困難であり、信頼性の高い半導体製造が困難であった。それらの問題点を克服するため、近年、酸化クロム不働態膜形成技術が導入されている。

20 しかし、酸化クロム不働態膜を形成するためには、金属材料の開発や酸化処理前の表面処理技術、また温度や酸化性ガスの成分比といった酸化雰囲気を提供するための技術等、さまざまな技術が必要であった。そのため、任意の金属材料や部品に、安価に酸化クロム不働態膜を形成することが不可能であった。

25 また、従来の技術で、耐食性を向上させるためクロムを被覆する技術があるが、密着性が悪く、またクロムには大なる内部応力があるため、クラックを生じてしまい金属材料と被覆膜の界面で腐食を生じ耐食性に優れていなかった。このクラックを克服するためクラックフリークロム被覆技

術が開発されているが、膜厚が厚くなりすぎるため、加工時のひずみ割れを生じ、腐食の起因となってしまう。

またこのひずみ割れを克服するため二層クロム被覆技術が開発されているが、この技術も被覆工程が異なり、コストが高く生産性が悪いと言った問題点がある。

または金属被覆後、熱処理を行う技術があるが、これらの技術では、被覆後の表面に空孔（ピンホール）が存在したり、被覆膜が剥離を起こしたり、また熱処理後得られる膜が複合酸化膜であったり、セラミックス質であったりし、空孔が存在すると下地の金属材料が腐食ガスと接触するため下地の金属と被覆膜との界面で腐食が進行したり、複合酸化膜であるため所望の耐食性が得られなかったり、またセラミックス質であるが故に、加工性が悪いといった問題点があった。

本発明は、任意の金属材料に耐食性に優れる酸化クロム膜を安価に、また短時間に形成し、生産性の高い酸化クロム不動態膜の形成された金属材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、他金属の酸化膜を含まない耐食性に優れる酸化クロム膜を形成し、腐食性の強い流体を安全に供給することができる接流体部品及び流体供給システムを提供することを目的とする。

20 発明の開示

本発明の酸化クロム不動態膜が形成された金属材料は、表面粗度（Ra）が $1.5\mu\text{m}$ 以下である金属材料上に、クロム被覆を酸化した酸化クロムから成る不動態膜を有することを特徴とする。

本発明の酸化クロム不動態膜の形成された金属材料の製造方法は、被覆面の表面粗度（Ra）が $1.5\mu\text{m}$ 以下である金属材料にクロムを被覆させた後、酸化性ガス雰囲気中において、熱処理を施すことにより酸化クロムから成る不動態膜を形成することを特徴とする。

本発明の接流体部品及び流体供給・排気システムは、表面粗度（Ra）

が $1.5 \mu\text{m}$ 以下である金属材料上に、クロム被覆を酸化した酸化クロムから成る不働態膜を有する酸化クロム不働態膜が形成された金属材料により構成されたことを特徴とする。

5 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の酸化クロム不働態処理に用いたガス供給系の模式図である。

図 2 は、酸化処理後の酸化クロム不働態膜を光電子分光法にて評価した結果である。

- 10 図 3 は、本発明の酸化クロム不働態膜の耐食性の表面粗度 (Ra) 依存性を SEM 観察にて評価を行った結果である。

図 4 は、本発明の酸化クロム不働態膜形成方法を用いたサンプルと酸化処理を施していないサンプルの塩素ガスによる腐食試験後、並びに、腐食試験後超純水にて洗浄を施した後の SEM 観察を行った結果である。

15 (符号の説明)

- 101 流量調整器、
- 102 流体制御バルブ、
- 103 反応炉。

20 発明を実施するための最良の形態

本発明は、表面粗度 (Ra) が $1.5 \mu\text{m}$ 以下の金属材料 (例えば鋼材) にクロムを被覆した表面を酸化性ガス雰囲気中において熱処理を施すことにより、任意の金属材料に耐食性に優れた酸化クロムから成る不働態膜を形成することを特徴とする。

- 25 本発明では、表面粗度 (Ra) が $1.5 \mu\text{m}$ 以下の金属材料にクロムを被覆させることにより、金属材料と被覆膜界面の接触性を向上させ、さらに熱処理を施すことにより、界面の結合力を強め、従来からの密着性の悪さを解決し、さらに酸化処理を施すことにより耐食性に優れた酸化クロム

不働態膜の形成が可能になる。

本発明は、クロムを被覆した金属材料の表面に酸化性ガス雰囲気中において熱処理を行うことにより封孔された耐食性に優れた酸化クロムから成る不働態膜を形成することを特徴とする。本発明により、従来からの空
5 孔（ピンホール）が存在するため起こる界面腐食の問題を解決し、さらに酸化処理を施すことにより耐食性に優れた酸化クロム不働態膜の形成が可能になる。

本発明は、従来技術である酸化クロム不働態処理に比べ、金属材料の限定、部品形状の限定、酸化雰囲気の正確制御の必要がなく、安価に任意の
10 金属材料、部品に酸化クロム不働態処理を可能にした。金属材料や部品形状の限定、酸化雰囲気の正確制御が必要ないため、生産性の向上が実現できる。

従来の酸化クロム不働態処理技術では、酸化性ガスの濃度は数10ppm～数100ppmと低濃度で、しかも濃度範囲が狭く濃度を正確に制御
15 するためには酸化性ガス供給系に特殊な部品を用い特殊な希釈技術が必要であり、処理温度においても制御濃度の監視が必要であるため生産コストの問題や生産性が悪かったが、本発明により、酸化クロム不働態膜形成における形成条件の範囲が広く設定でき、安価で生産性の高い酸化クロム不働態処理が実現できる。

20 本発明により、耐食性に優れた酸化クロム不働態膜が安価で短時間に任意の金属材料、部品に形成可能となり、腐食作用の高い流体を安定に供給可能な流体供給システムの構築が可能となる。

実施例

25 以下、図面を参照して本発明に係る酸化クロム不働態膜の形成技術並びに接流体部品及び流体供給・排気システムの説明をするが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実験に用いたクロム被覆膜は、メッキ方法により成膜を行ったが、他

にイオンプレーティング法、HIP法、スパッタ法等の被覆技術により成膜を行っても良い。最初にスパッタ法により形成し、その上にメッキ方法により形成した２段階形成方法でもよい。

5 なお、湿式メッキ方法によりクロム被覆膜を形成する場合は、形成後、高純度不活性ガス雰囲気中（水分濃度10ppb以下）の雰囲気中で100℃～200℃の低温において一旦ベーキングを行った後熱処理を行うことが好ましい。

また、熱処理後は、徐冷を行うことが好ましい。

10 また、酸化される金属材料にはオーステナイト系ステンレス鋼（SUS316L）を用いた。

（実施例1）

図1は本発明に係る酸化クロム不働態膜の処理を行うガス供給系の模式図である。ガス供給系には、希釈用の不活性ガスとしてアルゴン、酸化性ガスとして酸素を導入している。このガス供給系を用いて、酸化クロム
15 不働態膜の形成を行った。

本実施例では、酸化される金属材料の表面粗度（Ra）の影響を塩素ガスによる腐食試験により調査した。酸化条件は、500℃、30分、50%酸素（アルゴン希釈）である。

20 図2に、酸化処理後、酸化クロム不働態膜を島津製作所製ESCA1000にて光電子分光法より測定した結果を示す。

結果より、最表面から約30nmの実質的に100%酸化クロム不働態膜が形成されていることが確認される。

腐食試験の条件は、100%の塩素ガスを5kg/cm²下で100℃、24時間封止の加速試験で行った。腐食試験後、日本電子株式会社製JSM-6401Fにより表面観察を行った。
25

腐食試験後の結果を図3に示す。結果より、表面粗度（Ra）が1.5μm以下では、腐食生成物は確認されていないが、2μm以上になると腐食生成物が点在していることが確認される。これは、表面粗度（Ra）が

大きくなるにつれ、金属材料とクロム被覆膜の界面の密着性が劣化し、隙間腐食が発生しているものと推測される。

5 以上の結果より、表面粗度 (Ra) が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であれば、金属材料とクロム被覆膜の密着性に優れた、耐食性を有する酸化クロム不働態膜が形成可能であると推測される。

尚、酸化される金属材料に、クロム被覆膜形成の前処理に金属を被覆させ、クロムの密着性を向上させ、クラックやひずみ割れを防止し、さらに耐久性に優れた酸化クロム不働態膜の形成が可能である。

10 また、酸化ガス中に水素を添加することにより、より緻密で強固な酸化クロム不働態膜の形成が可能である。

(実施例 2)

実施例 1 と同様の条件で酸化処理を行ったサンプルと酸化処理を行わなかったサンプルを 100% 塩素ガス、 100°C 、 5 kg/cm^2 下にて 24 時間封止を行い、加速耐食試験を行った。

15 図 4 は、日本電子株式会社製 JSM-6401F による腐食試験後の SEM 観察、並びに腐食試験後超純水洗浄を行った後の SEM 観察の結果を示す。

20 結果より、酸化処理を行ったサンプルについて、腐食は確認されなかったが、酸化処理を施していないサンプルについては腐食生成物の点在が確認された。

また、腐食試験後のサンプルを超純水で洗浄し、腐食生成物などを除去した後に SEM 観察を行った結果、酸化処理を施したサンプルについては変化は見られないが、酸化処理を施していない腐食したサンプルについては、腐食生成物が除去された跡に直径約 $0.1 \mu\text{m}$ 程度の空孔 (ピンホール) が存在し、これはメッキ後存在するピンホールに寄与した腐食であると推測される。

本実験より、従来からの技術で用いられてきた被覆膜は空孔が存在し、その空孔が原因となって腐食が進行しており、本発明により、その空孔が

封孔され最表面に緻密で耐食性に優れた酸化クロム不働態膜が形成されることが判明した。

産業上の利用可能性

- 5 本発明により、任意の金属材料に耐食性に優れた酸化クロムから成る不働態膜を形成することが可能となる。

本発明により、従来からのクラック、ひずみ割れ、空孔（ピンホール）等が存在するため起こる界面腐食の問題を解決し、さらに酸化処理を施すことにより耐食性に優れた酸化クロム不働態膜の形成が可能になる。

- 10 本発明により、金属材料の限定、部品形状の限定、酸化雰囲気の正確制御の必要がなく、安価に任意の金属材料、部品に酸化クロム不働態処理が可能になり、金属材料や部品形状の限定、酸化雰囲気の正確制御が必要ないため、生産性の向上が実現する。

- 15 本発明により、腐食作用の高い流体を安定に供給可能な流体供給システムの構築が可能となる。

請求の範囲

1. 表面粗度 (Ra) が $1.5 \mu\text{m}$ 以下である金属材料上に、クロム被覆を酸化した酸化クロムから成る不働態膜を有することを特徴とする酸化クロム不働態膜が形成された金属材料。
2. 前記酸化クロム不働態膜は封孔されていることを特徴とする請求項 1 記載の酸化クロム不働態膜が形成された金属材料。
3. 被覆面の表面粗度 (Ra) が $1.5 \mu\text{m}$ 以下である金属材料にクロムを被覆させた後、酸化性ガス雰囲気中において、熱処理を施すことにより酸化クロムから成る不働態膜を形成することを特徴とする酸化クロム不働態膜の形成された金属材料の製造方法。
4. 請求項 1 記載の酸化クロム不働態膜が形成された金属材料により構成されたことを特徴とする接流体部品及び流体供給・排気システム。

F I G. 1

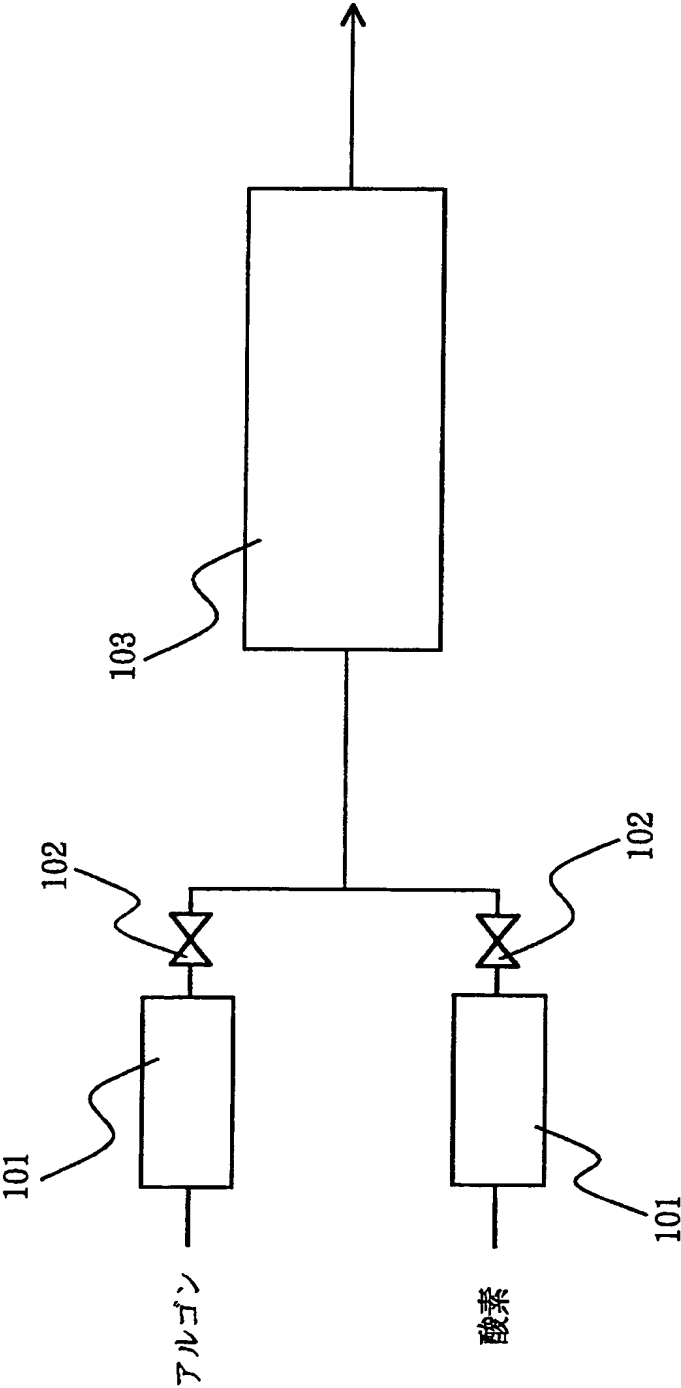


FIG. 2

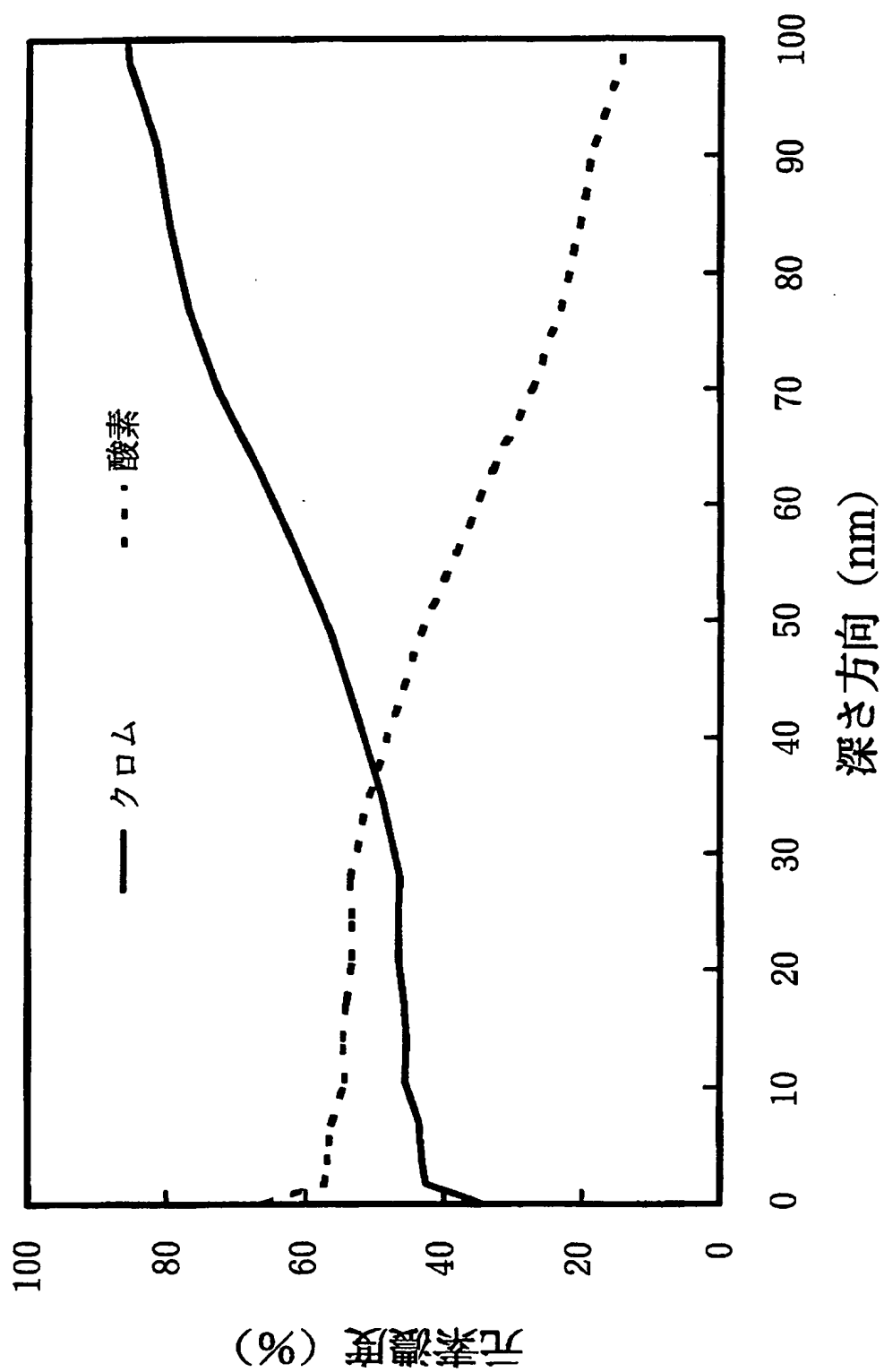
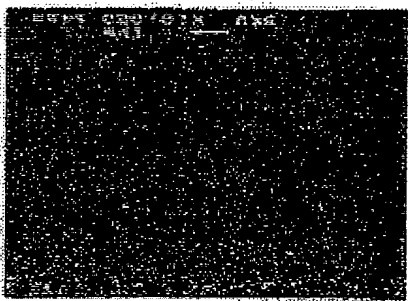


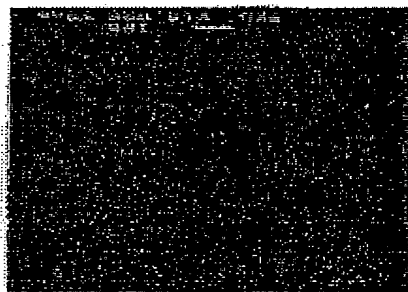
FIG. 3

(10000 倍)

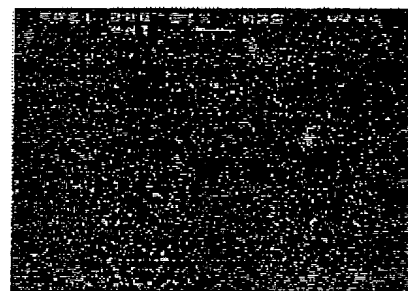
腐食試験前



Ra = 0.5 μ m



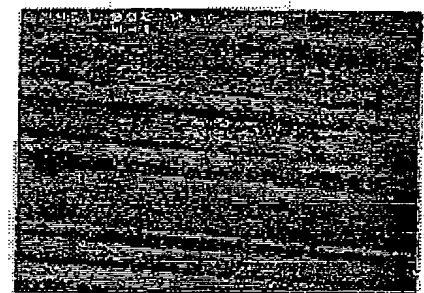
Ra = 1.0 μ m



Ra = 1.5 μ m

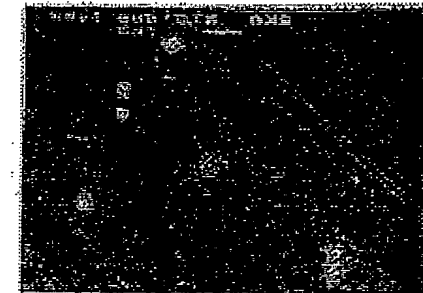
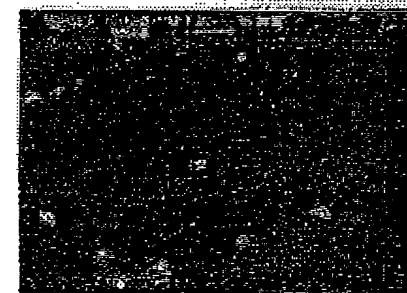
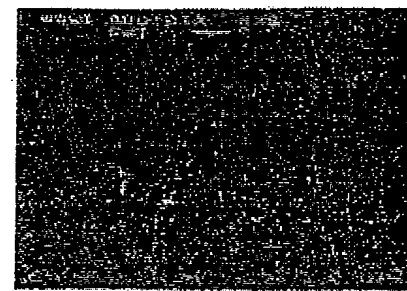
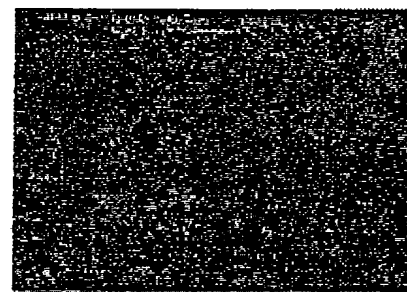
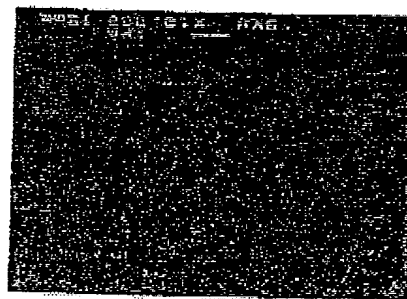


Ra = 2.0 μ m



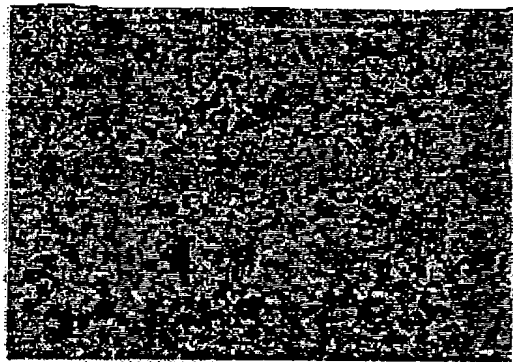
Ra = 3.0 μ m

腐食試験後

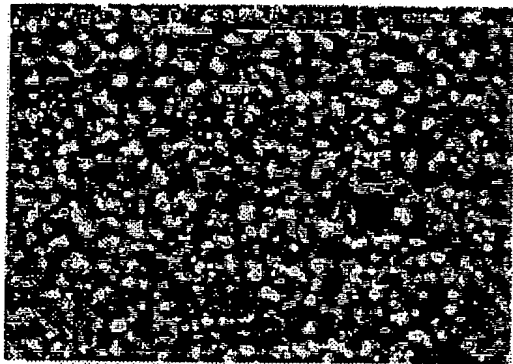


F I G. 4

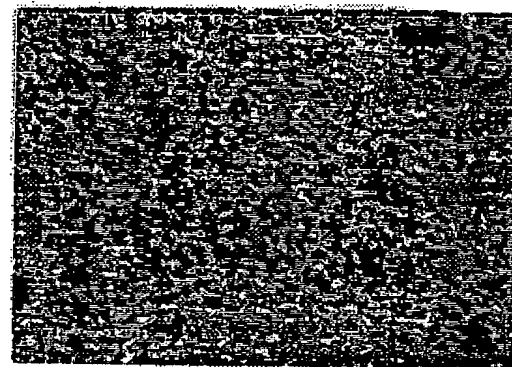
酸化処理後



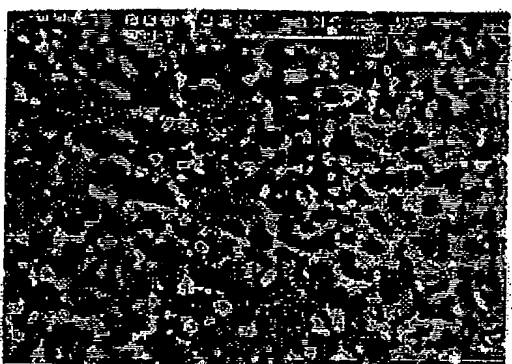
酸化処理前



腐食試験後



腐食試験後
超純水洗浄



(30000 倍)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C 30/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C 30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-180088, A (Kobe Steel, Ltd.), 18 July, 1995 (18.07.95) (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2000 (03.04.00)

Date of mailing of the international search report
11 April, 2000 (11.04.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00133

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 30/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 30/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年
 日本国公開実用新案公報 1971—1999年
 日本国登録実用新案公報 1994—1999年
 日本国実用新案登録公報 1996—1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7—180088, A (株式会社神戸製鋼所), 18. 7 月. 1995 (18. 07. 95), (ファミリーなし)	1—4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 04. 00

国際調査報告の発送日

11.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424